

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-084993

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl.

H01M 2/30

H01M 2/02

H01M 2/06

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 11-263684

(71)Applicant : AT BATTERY:KK

(22)Date of filing : 17.09.1999

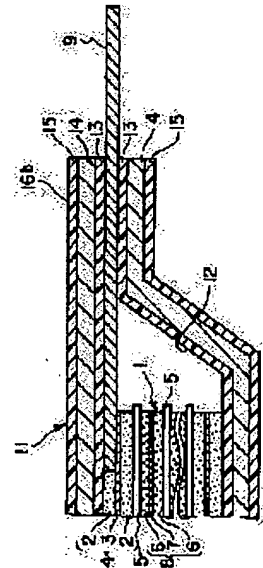
(72)Inventor : MITSUI HISAYASU  
KURATA YASUTAKE  
ASAMI YOSHIKI

## (54) BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve sealing performance by enhancing adhesion of external lead terminals extended from a positive and negative electrodes of a power generation element to an armoring film.

**SOLUTION:** This battery is provided with a power generation element 1, having a positive electrode 4, a negative electrode 8, a separator 5 interlaid between the positive and negative electrodes 4, 8, and external lead terminals 9, (10) electrically connected to the positive and negative electrodes 4, 8, respectively, and is composed having a structure where the power generation element 1 is received in an armoring film 11, the open peripheral part of the exterior film 11 is sealed, the respective external lead terminals 9, (10) are bonded to the armoring film 11, and the tips of the external lead terminals 9, (10) are extended outside the armoring film 11. In this case, at least the entire circumferential surface sealed by the exterior film 11 on at least the external lead terminal 9 on the positive electrode 4 side within the external lead terminals 9, (10) has a porous oxide film formed on the surface by a chemical treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3141021

[Date of registration] 15.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Positive electrode. Negative electrode. Separator which intervened between these positive/negative poles. The external lead terminal electrically connected to the aforementioned positive/negative pole, respectively. It is the cell equipped with the above and the perimeter side in the external lead terminal by the side of a positive electrode at least closed with the aforementioned sheathing film at least is characterized by having the oxide film of the porosity formed in the front face of chemical preparation among the aforementioned external lead terminals.

[Claim 2] The external lead terminal by the side of the aforementioned positive electrode is a cell according to claim 1 characterized by being made from aluminum or an aluminium alloy and surface treatment being carried out by the anodic oxidation in the inside of phosphoric acid solution.

[Claim 3] The external lead terminal by the side of the aforementioned positive electrode is a cell according to claim 1 characterized by being made from aluminum or an aluminium alloy and surface treatment being carried out by anodic oxidation in sulfuric-acid solution.

[Claim 4] The external lead terminal by the side of the aforementioned positive electrode is a cell according to claim 1 characterized by being made from aluminum or an aluminium alloy and surface treatment being carried out by anodic oxidation in chromic-acid solution.

[Claim 5] The external lead terminal by the side of the aforementioned positive electrode is a cell according to claim 1 characterized by being made from aluminum or an aluminium alloy, and surface treatment being carried out by being immersed into sodium-hydroxide solution.

[Claim 6] The external lead terminal by the side of the aforementioned positive electrode is a cell according to claim 1 characterized by surface treatment being carried out by being immersed into the solution which is made from aluminum or an aluminium alloy and consists of a sodium dichromate and a sulfuric acid.

[Claim 7] The external lead terminal by the side of the aforementioned positive electrode is a cell according to claim 1 characterized by performing surface treatment with which it is made from aluminum or an aluminium alloy, and a contact angle with pure water becomes 40 degrees or less.

[Claim 8] The aforementioned sheathing film is a cell according to claim 1 characterized by having three layer structures of the resin film which added the acid anhydride to a polyethylene-terephthalate film or a nylon film / aluminum foil or an aluminium alloy foil / polyolefin resin from the outside.

[Claim 9] The aforementioned sheathing film is a cell according to claim 1 characterized by having three layer structures of a polyethylene-terephthalate film or a nylon film / aluminum foil or an aluminium alloy foil / non-extended polyethylene film, or a polypropylene film from an outside.

[Claim 10] The cell according to claim 1 characterized by making an adhesive insulation film intervene between the external lead terminal of the aforementioned positive/negative pole, and the aforementioned sheathing film.

[Claim 11] The melting point of the aforementioned adhesive insulation film is a cell according to claim 10 characterized by being 115 degrees C - 175 degrees C.

[Claim 12] The aforementioned adhesive insulation film is a cell according to claim 10 characterized by the bird clapper from the resin which added the acid anhydride to polyolefin resin.

[Claim 13] The cell according to claim 10 characterized by the quality of the material of the innermost layer film of the aforementioned sheathing film and the aforementioned adhesive insulation film being the same.

[Claim 14] The aforementioned adhesive insulation film is a cell according to claim 10 characterized by being formed so that the aforementioned sheathing film edge may be overflowed into the aforementioned external lead terminal on the 0.1-5mm outside.

[Claim 15] The aforementioned electrolytic solution is a cell according to claim 1 characterized by having the composition which dissolved the electrolyte of a 4 fluoride boric-acid lithium in the non-aqueous solvent of ethylene carbonate and gamma-butyrolactone.

[Claim 16] The aforementioned electrolytic solution is a cell according to claim 15 characterized by adding vinylene carbonate or catechol carbonate 0.2 to 10% of the weight to the total amount of a non-aqueous solvent further.

[Claim 17] For a negative electrode, the aforementioned positive electrode is a cell according to claim 1 characterized by including the carbonaceous material in which a dope \*\* dope of a lithium is possible as an active material including a lithium content compound as an active material.

[Claim 18] the cell according to claim 1 characterized by expressing the aforementioned lithium content compound with  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$  (it being -- \*\* (ing) x, and y and z showing each  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$ , and  $0.001 \leq z \leq 0.10$ )

[Claim 19] The aforementioned power generation element closed by the aforementioned sheathing film is a cell according to claim 1 characterized by a moisture content being 300 ppm or less.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the cell which has the structure which closed the power generation element with the sheathing film which intervened in the middle considering the metallic foil as barrier material.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the cell used for these devices, large-capacity[ a miniaturization, lightweight-izing, and ]-izing, highly-efficient-izing, and the cost cut have been continuously called for with progress of electronic equipment, such as a cellular phone and a personal computer. for this reason, a cell -- setting, making separator thinner or replacing the sheathing can of a cell with an aluminium can from an iron can \*\*\*\* -- etc. -- the improvement has been achieved [ changing electrode materials such as a positive active material and a negative-electrode active material, into what has a more high energy density ]

[0003] However, the thin shape cell planned thin-shape-izing, a miniaturization, and lightweight-ization begins to market by closing by the sheathing film which becomes from the plastics laminate film which still satisfactory level was not reached, but large-capacity[ the further miniaturization, lightweight-izing, and ]-izing, highly-efficient-izing, and the cost cut were called for, and these improvements also made contain a liquefied electrolyte and gel electrolyte or a solid-state polyelectrolyte in a power generation element recently, and sandwiched them in the middle by making an aluminum foil into barrier material.

[0004] The aforementioned thin shape cell makes the separator between a positive electrode and negative electrodes intervene, it specifically pastes up with each aforementioned external lead terminal as if the heat seal of the periphery which contained the power-generation element made to connect an external lead terminal to a positive/negative pole, respectively on the sheathing film, and the aforementioned sheathing film opened wide is carried out and it is closed, makes these noses of cam extend to the exterior of the aforementioned sheathing film, and has the structure which held the electrolytic solution in the aforementioned sheathing film further.

[0005] The aforementioned sheathing film consists of what stuck the thin polymer film on both sides of this aluminum foil, using an aluminum foil with the thin small specific gravity which can generally prevent transparency of the electrolytic solution or gas as barrier material. The film which discovers a mechanical structure property is arranged by the front-face side of a sheathing film. Moreover, the film (sealant film) which has heat-sealing nature is stuck on the inner layer side of a sheathing film, or a rear face.

[0006] As an organic resin film of the aforementioned sheathing film outside, polyolefine films, such as polyethylene (PE) by which orientation was carried out typically, and polypropylene (PP), a polyethylene-terephthalate (PET) film, and a polyamide (PA) film are used. Generally as barrier material, an aluminum foil is used. As a sealant film of the aforementioned sheathing film inside, polyolefine system films, such as polypropylene (PP) which is not mainly extended, are used.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the thin shape cell using the sheathing film mentioned above, there is a possibility that the electrolytic solution in a sheathing film may ooze out [ a

bond strength with the external lead terminal which consists of the sealant film and metal of the sheathing film inside ] outside through the adhesion interface of an external lead terminal and a sheathing film for a low reason. For example, since the electrolyte in the electrolytic solution would react with the moisture in the atmosphere and would produce fluoric acid if the electrolytic solution oozes outside when the electrolyte of a fluoric acid system is used, the metal of an external lead terminal was made to corrode and there was a possibility of developing into a disconnection fault. The aluminum used especially for a positive electrode reacts with fluoric acid, generates  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ , etc., and corrodes. Moreover, there was a problem to which the property of a cell falls with reduction in the electrolytic solution.

[0008] this invention tends to offer the cell which raised the adhesion of the external lead terminal (external lead terminal by the side of the positive electrode which especially consists of aluminum or an aluminium alloy) of a power generation element, and a sheathing film, and improved closure nature.

[0009] this invention tends to offer the cell which raised further the adhesion of the external lead terminal and sheathing film which extended from the positive/negative pole of a power generation element, and improved closure nature.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The separator with which the cell concerning this invention intervened between the positive electrode, the negative electrode, and these positive/negative pole, While closing the periphery which was equipped with the power generation element which has the external lead terminal electrically connected to the aforementioned positive/negative pole, respectively, and contained this power generation element on the sheathing film, and the aforementioned sheathing film opened wide In the cell of the structure where pasted up each aforementioned external lead terminal and the aforementioned sheathing film, and the nose of cam of these external lead terminal was made to extend to the exterior of the aforementioned sheathing film The perimeter side in the external lead terminal by the side of a positive electrode at least closed with the aforementioned sheathing film at least is characterized by having the oxide film of the porosity formed in the front face of chemical preparation among the aforementioned external lead terminals.

[0011] In the cell concerning this invention, it is desirable to make an adhesive insulation film intervene between the external lead terminal of the aforementioned positive/negative pole and the aforementioned sheathing film.

[0012]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the cell (for example, thin shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery) concerning this invention is explained in detail with reference to drawing 1 and drawing 2.

[0013] The perspective diagram in which drawing 1 shows a thin shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery, and drawing 2 are cross sections which meet the II-II line of drawing 1.

[0014] The negative-electrode active material layer 6 in which the positive-active-material layer 2 which contains an active material and a binder as shown in drawing 1 and drawing 2 contains the positive electrode 4, the separator 5, active material, and binder which were supported by both sides of a charge collector 3 winds spirally the negative electrode 8 and separator 5 which were supported by both sides of a charge collector 7, and the power generation element 1 was fabricated further, it is flat and makes the shape of a rectangle. The external lead terminals 9 and 10 connected to the aforementioned positive/negative poles 4 and 8 have extended to the same side shell exterior of the aforementioned power generation element 1, respectively. The porous oxide film is formed in the perimeter side where the external lead terminal 9 by the side of the positive electrode which consists of aluminum or an aluminium alloy among these external lead terminals contacts the sheathing film mentioned later of chemical preparation.

[0015] The aforementioned power generation element 1 is wrapped in as shown in drawing 1, for example, so that the folding section may be located at the side [ in which the aforementioned external lead terminals 9 and 10 of the aforementioned power generation element 1 extended ], and side side of an opposite side in the two cup 12 of the cup type sheathing film 11 of a chip box. This sheathing film 11 has the structure

which carried out the laminating of the organic resin film 15 which has the foil 14 of the sealant film 13, the aluminum, or the aluminium alloy located in an inside side as shown in drawing 2, and rigidity in this sequence. The seal sections 16a, 16b, and 16c which carried out the heat seal of the sealant film 13 above, and extended horizontally were formed, and three flanks corresponding to two long sides of the aforementioned power generation element 1 and one short side except the aforementioned bending section in the aforementioned sheathing film 11 have obturated the aforementioned power generation element 1 by these seal sections 16a, 16b, and 16c. The external terminals 9 and 10 connected to the positive/negative poles 4 and 8 of the aforementioned power generation element 1 have extended outside through seal section 16b of the aforementioned bending section and an opposite side. Nonaqueous electrolyte is sunk in and held in the aforementioned sheathing film 11 which it obturated in the power generation element 1 interior of the above, and the aforementioned seal sections 16a, 16b, and 16c.

[0016] Next, the aforementioned positive electrode 4, separator 5, a negative electrode 8, nonaqueous electrolyte, the external lead terminals 9 and 10, and the sheathing film 11 are explained.

[0017] The aforementioned positive electrode 4 has the structure which supported the positive-active-material layer 2 which contains an active material and a binder in both sides of a charge collector 3. In addition, a positive electrode may be the structure where one side of a charge collector was made to support a positive-active-material layer.

[0018] As the aforementioned charge collector, aluminum, nickel or a stainless board, aluminum, nickel, or a stainless mesh can be mentioned, for example.

[0019] As the aforementioned active material, a lithium multiple oxide with a high energy density is desirable. concrete --  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , and  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  (however,  $x$  differs from  $y$  in the state of charge of a cell, and it is usually  $0 < x < 1$  and  $0.7 < y < 1.0$ .) and  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$  (however,  $x$ , and  $y$  and  $z$  express the number of each  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$ , and  $0.001 \leq z \leq 0.10$ .) are mentioned A lithium multiple oxide can be obtained by carrying out preferential grinding of the carbonate of a lithium, a nitrate, an oxide or a hydroxide, and carbonates, such as cobalt, manganese, or nickel, a nitrate, an oxide or a hydroxide by predetermined composition, and calcinating it at the temperature of 600-1000 degrees C under oxygen atmosphere. Especially, since  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$  (however,  $x$ , and  $y$  and  $z$  express the number of  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$ , and  $0.001 \leq z \leq 0.10$  respectively.) becomes the particle size of a lithium content compound is small, and uniform by addition of little Sn, the cell which was excellent in the cycle property is obtained. If having been referred to as  $0.001 \leq z \leq 0.10$  makes  $z$  less than 0.001, it will become difficult to fully control particle size. On the other hand, when  $z$  exceeds 0.1, it is because capacity becomes small.

[0020] As the aforementioned binder, a polytetrafluoroethylene (PTFE), a polyvinylidene fluoride (PVDF), an ethylene-propylene-diene copolymer (EPDM), a styrene butadiene rubber (SBR), etc. can be used, for example.

[0021] In the aforementioned positive-active-material layer, it permits containing electric conduction agents, such as acetylene black, carbon black, and a graphite.

[0022] It is made by the textile fabrics and the nonwoven fabric which have fiber of the fine porosity film which consists of polyethylene, polypropylene, an ethylene propylene rubber, and an ethylene-butene copolymer, for example, or these material as the aforementioned separator 5.

[0023] The aforementioned negative electrode 8 has the structure which supported the negative-electrode active material layer 6 which contains an active material and a binder in both sides of a charge collector 7. In addition, a negative electrode may be the structure where one side of a charge collector was made to support a negative-electrode active material layer.

[0024] As the aforementioned charge collector, a board or a mesh of copper and nickel etc. can be mentioned, for example.

[0025] The baking object (what calcinated phenol resin etc. at suitable temperature and was carbonized) of graphite, corks (petroleum coke, pitch coke, needle coke, etc.), pyrolytic carbons, and an organic high molecular compound or a metal lithium, a polyacetylene, polypyrrole, etc. are raised that the aforementioned active material should just be what can carry out the dope and \*\* dope of the lithium.

[0026] As the aforementioned binder, it is desirable to contain binders, such as a polytetrafluoroethylene, poly vinylidene fluoro RAIDO, an ethylene-propylene-diene copolymer, a styrene butadiene rubber, and a carboxymethyl cellulose, for example.

[0027] The aforementioned nonaqueous electrolyte has the composition which dissolved the electrolyte by the non-aqueous solvent.

[0028] As an electrolyte, a lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ), a 4 fluoride boric-acid lithium ( $\text{LiBF}_4$ ), a 6 fluoride [ phosphoric acid ] lithium ( $\text{LiPF}_6$ ), a 6 fluoride arsenic acid lithium ( $\text{LiAsF}_6$ ), a trifluoromethane sulfonic-acid lithium ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ),  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , lithium screw [5-fluoro-2 ORATO-1-benzene-sulfonate (2-)] borate, etc. can be used, for example.

[0029] As a non-aqueous solvent, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, a tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, a methyl sulfolane, an acetonitrile, propyl nitril, an anisole, acetic ester, propionic-acid ester, etc. can be used, for example, and two or more kinds may use it, mixing.

[0030] As for the concentration of the aforementioned electrolyte in the aforementioned non-aqueous solvent, it is desirable to carry out 0.5 mols / more than L.

[0031] so that it is hyperviscosity as the electrolytic solution in a power generation element especially -- the electrolytic solution -- oozing out -- although it is hard to occur, if it becomes hyperviscosity, generally a capacity fall at low temperature will become large. Though it is hyperviscosity comparatively, since the electric discharge property in low temperature is excellent, let the electrolytic solution which consists of ethylene carbonate (it is called Following EC), gamma-butyrolactone (it is called gamma-BL), and  $\text{LiBF}_4$  be the cell which the electrolytic solution oozes out and cannot \*\* easily. Compared with gamma-BL, viscosity of EC is high, and capacity becomes small at low temperature. Therefore, although the electrolytic solution oozes and \*\* stops being able to occur easily so that there is much EC, a low-temperature property gets worse. On the contrary, although a low-temperature property becomes good so that there is much gamma-BL, the electrolytic solution oozes and \*\* becomes easy to occur. Moreover, gamma-BL tends to react with negative-electrode carbon at an elevated temperature, and the capacity fall in an elevated temperature becomes large. Therefore, as for the compounding ratio of EC/gamma-BL, 2 / 1 - 1/5 (volume ratio) are good. Moreover, in order to improve cycle nature, you may carry out small quantity (0.2 - 10 % of the weight) addition of the additives, such as vinylene carbonate and catechol carbonate. By adding these additives, it is because a stable solid electrolyte interface (SEI) is formed in a negative-electrode front face and the capacity fall by cycle degradation by the repeat and elevated-temperature electric discharge of charge and discharge stops being able to occur easily. At less than 0.2 % of the weight, this effect cannot fully be discovered, but if it, on the other hand, exceeds 10 % of the weight, formation of a stable SEI film will be barred with a superfluous additive, and there is a possibility that the energy density per film weight may fall. In addition, as for the addition of  $\text{LiBF}_4$ , it is desirable to make it 0.75-2 mols / L to a solvent total amount. There is a possibility that a desired big capacity may no longer be obtained, by under 0.75 mols / L. On the other hand, if two mols / L is exceeded, cycle degradation will tend to occur, and there is a possibility that the electrolytic solution may become expensive.

[0032] The macromolecule gel electrolyte into which the electrolytic solution other than the aforementioned electrolytic solution was infiltrated, or all the solid-state type solid polymer electrolytes that do not contain a solvent are sufficient.

[0033] Although it does not limit especially as a macromolecule used as the aforementioned macromolecule gel electrolyte, the poly acrylic nitril system resin, a polyethylene-oxide system resin, a polyether system resin, a polyester system resin, a polyacrylate system resin, a fluorine system resin, etc. are raised.

[0034] Aluminum is mentioned for a positive electrode and, as for the material of the aforementioned external lead terminal, a negative electrode is mentioned for nickel, copper, etc. Here, the electrolytic solution is easy to corrode aluminum and copper, and since it is hard to corrode, as a material of an external lead terminal, nickel is suitable for nickel. However, if copper and nickel are used as a material of



the external lead terminal by the side of a positive electrode, it will be eluted in the electrolytic solution. Moreover, although neither titanium nor SUS2942 of SUTERESU is eluted in the electrolytic solution, since the impedance of a cell becomes high, these metals are not suitable for it.

[0035] Therefore, aluminum and an aluminium alloy must be used as an external lead-terminal material by the side of a positive electrode.

[0036] Moreover, it is desirable to use nickel by the reason mentioned above as an external lead-terminal material by the side of a negative electrode. Since corrosion by the electrolytic solution cannot occur easily, nickel may use the external lead terminal by the side of the negative electrode which does not perform surface treatment by the medical fluid. Of course, a negative-electrode lead terminal also carries out surface treatment by the medical fluid, and is good also as a more reliable cell.

[0037] The porous oxide film is formed in the perimeter side in contact with the sheathing film of the external lead terminal by the side of the positive electrode which consists of aluminum and an aluminium alloy of chemical preparation. As for the thickness of this oxide film, it is more preferably desirable to make it 10-1000nm 5nm or more.

[0038] As such a chemical preparation method, for example among the phosphoric acid solution of (1) 100 g/L, the anodic oxidation of 10V, (2) Among the sulfuric-acid solution of 100 g/L, among the anodic oxidation of 15V, and the chromic-acid solution of (3) 75 g/L Anodic oxidation of 20V, (4) The surface treatment by 140g / L being caustic-soda water immersed, the surface treatment by (5) sodium dichromates / sulfuric acid / water making the solution of 3/30/100 the temperature of 60-70 degrees C, and being immersed with a mass ratio, etc. are mentioned.

[0039] By the chemical preparation by these medical fluids, as for the front face of a positive-electrode side external lead terminal which consists of an aluminum \*\*\*\* aluminium alloy, a contact angle with pure water becomes 40 degrees or less. Moreover, the oxide film which height becomes from the alumina of the porosity of the letter of puncturing which has much salients of about 1000nm of numbers from several nm is formed in the front face of a positive-electrode side external lead terminal which consists of an aluminum \*\*\*\* aluminium alloy.

[0040] The sealant film of the aforementioned sheathing film 11 closes a power generation element by carrying out thermocompression bonding of the adhesive insulation film later mentioned with sealant films, and between external lead terminals and a sealant film. [ a sealant film, and ] This sealant film has the desirable non-extended film which dissolves in the electrolytic solution or is not swollen. For example, polyolefine system polymer, such as polypropylene (PP) which is not extended, Ethylene and a vinyl acetate (EVA) copolymer, an ionomer (IO), A polyamide (PA), nylon (Ny), a polyethylene terephthalate (PET), A polybutylene terephthalate (PBT), a polyvinyl chloride (PVC), A polyvinylidene chloride (PVDC), polyvinyl alcohol (PVA), Ethylene vinyl alcohol (EVOH), a polycarbonate (PC), Polystyrene (PS), a polyacrylonitrile (PAN), an ethylene acrylic-acid copolymer (EAA), An ethylene methacrylic-acid copolymer (EMMA), an ethylene methyl acrylate copolymer (EMA), The resin film which consists of an ethylene methyl methacrylate copolymer (EMMA), an ethylene ethyl acrylate copolymer (EEA), a poly methyl pentene (PMP), etc. can be used. Since an adhesive property with a metal is increased especially, that to which these resins were made into base polymer, for example, the graft polymerization of the acid anhydrides, such as a maleic anhydride, was carried out is desirable.

[0041] Although it is desirable to make thickness thin for a cell as much as possible from small and a lightweight-ized viewpoint as for the aforementioned sealant film, in order to rotate a sealant resin to the circumference of the external lead terminal of a positive/negative pole enough, it is necessary to secure sufficient thickness. For this reason, when not using the adhesive insulation film mentioned later and the thickness of a sealant film sets thickness of the external lead terminal of a positive/negative pole to D, it is desirable to make it  $D/2 - D$ . Moreover, when using the adhesive insulation film mentioned later, when thickness of the external lead terminal of a positive/negative pole is set to D, it is desirable [ the thickness of a sealant film ] to make it  $D/7 - D$ .

[0042] The foil of the aforementioned aluminum or an aluminium alloy acts as barrier which prevents transparency of the electrolytic solution or gas.

[0043] The organic resin film which has the rigidity of the aforementioned sheathing film has the function to protect the foil of the aforementioned aluminum or an aluminium alloy, and to maintain the mechanical structure property of a cell. As this organic resin film, in order to carry out orientation of the polymer, for example, polyolefine system polymer, such as polyethylene (PE) which carried out biaxial stretching, and polypropylene (PP), a polyethylene terephthalate (PET), polyamides (PA), and these polyvinylidene chloride (PVDC) coat films can be used.

[0044] In the cell concerning this invention, it permits making the adhesive insulation film 17 intervene between the external lead terminals 9 and 10 of the aforementioned positive/negative pole, and the sealant film 13 of the aforementioned sheathing film 11, as shown in drawing 3.

[0045] What is necessary is just to use the organic polymer whose melting point with the good adhesive property of the metal of an external lead terminal and the sealant film of a sheathing film is 115-175 degrees C, having a property equivalent to a sealant, and a moldability as the aforementioned adhesive insulation film. Specifically, what added the acid anhydride to polyolefin resin, such as polyethylene and polypropylene, several% is desirable, and the film (henceforth a mallein-ized PP film) obtained by graft-izing a maleic anhydride several% especially in polypropylene is desirable.

[0046] As for the thickness of the aforementioned adhesive insulation film, it is desirable to carry out to 1/2 or more [ of the thickness of the aforementioned external lead terminal ].

[0047] In addition, as for the aforementioned adhesive insulation film, it is desirable to make it intervene between the external lead terminal of the aforementioned positive/negative pole and the aforementioned sheathing film so that the edge of the seal section of a sheathing film may be overflowed into 0.1-5mm outside. Since distance (distance for insulation) of the aluminum arranged in the middle of a sheathing film by intervening an adhesive insulation film in such the state, or the foil of an aluminium alloy and an external lead terminal can be lengthened, it can prevent that a positive electrode and a negative electrode short-circuit through the aforementioned foil. Moreover, since the bending stress of an external lead terminal can be eased with the aforementioned adhesive insulation film, the effect which can suppress fracture by the repeat of bending of the external lead terminal in a sheathing film edge can also be demonstrated. If the flash length of the aforementioned adhesive insulation film is set to less than 0.1mm, it will become difficult to fully demonstrate the extended effect of the distance for insulation. On the other hand, if the flash length of the aforementioned adhesive insulation film exceeds 5mm, in case a cell will be pack-ized, there is a possibility of becoming obstructive.

[0048] although the aforementioned adhesive insulation film may differ from the sealant film -- the thing of the same system -- if the thing of the same material is further completely used, the circumference of the external lead terminal of a positive/negative pole is homogeneous, and can realize reliable closure structure

[0049] Next, the manufacture method of the thin shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery mentioned above is explained.

[0050] First, the negative-electrode active material layer containing the positive electrode where the positive-active-material layer containing an active material and a binder was supported by for example, charge collector both sides, separator, an active material, and a binder winds spirally the negative electrode and separator which were supported by for example, charge collector both sides, and produces a cylinder-like power generation element mostly. In addition, an external lead terminal is connected to a positive/negative pole by welding at the time of this winding.

[0051] Subsequently, the power generation element of the shape of an acquired cylinder is fabricated, and it is made the shape of flat. It continues, it is more slightly [ than the long side of the aforementioned power generation element ] long, and the cup type sheathing film material of the double fold which has the size of the length of the shorter side, for example, double precision, is prepared, and it contains so that the side of the external lead terminals 9 and 10 and opposite side may be located in the power generation element 1 of the shape of flat [ aforementioned ] in the cup 12 of this sheathing film material 18 at the bending section of the aforementioned material, as shown in drawing 4 You may make an adhesive insulation film placed between the contact portions of the aforementioned sheathing film material and the aforementioned

external lead terminal if needed at this time. It pulls, and it continues, the heat seal of the left end section of the aforementioned material 18 corresponding to the long side of the aforementioned power generation element 1 and the edge of the aforementioned material 18 corresponding to the extension side of the aforementioned external lead terminals 9 and 10 is carried out, and the seal section is formed. Then, nonaqueous electrolyte is poured in through the non-seal section of the aforementioned sheathing film material, the heat seal of the non-seal section is carried out, and the thin shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery which shows an excessive sheathing film material to drawing 1 mentioned above by carrying out decision removal is manufactured.

[0052] Without an outside film like the nylon of a sheathing film material press welding [ which is used at the time of a heat seal ] by carrying out at 180 degrees C - 240 degrees C, the heat seal of the aforementioned sheathing film material can perform completely adhesion of an external lead terminal, a sealant film, and sealant films, and can perform sufficient closure of the electrolytic solution which oozes out and is not \*\*. If heat seal temperature is made into less than 180 degrees C, neither a sealant film nor an adhesive insulation film will fuse enough, but it will become difficult to perform sufficient heat seal. On the other hand, if heat seal temperature exceeds 240 degrees C, the flow of a sealant film or an adhesive insulation film will become large too much, a sheathing film welds [ press ] and there is a possibility that melting of the resin system film of a sheathing film may arise.

[0053] In addition, the thin shape nonaqueous electrolyte rechargeable battery shown in drawing 1 and drawing 2 which were mentioned above winds a positive electrode, separator, and a negative electrode, and although the power generation element made into the shape of flat by fabrication was used, you may use the power generation element of the structure which carried out the laminating of a positive electrode, separator, and the negative electrode.

[0054] Moreover, the thing of not only a cup type but a pouch and pyro structure may be used for the aforementioned sheathing film.

[0055] The separator with which the cell of this invention intervened between the positive electrode, the negative electrode, and these positive/negative pole as explained above, It has the power generation element which has the external lead terminal electrically connected to the aforementioned positive/negative pole, respectively. In the cell of the structure where contained this power generation element on the sheathing film, and pasted up with each aforementioned external lead terminal as if the heat seal of the periphery which the aforementioned sheathing film opened wide is carried out and it is closed, and these noses of cam were made to extend to the exterior of the aforementioned sheathing film The perimeter side in the external lead terminal by the side of a positive electrode at least which contacts the aforementioned sheathing film at least has the oxide film of the porosity formed in the front face of chemical preparation among the aforementioned external lead terminals.

[0056] According to such composition, in the perimeter side in the external lead terminal by the side of a positive electrode at least which contacts the aforementioned sheathing film at least For example, since the oxide film of the porosity of the letter of puncturing in which height has much salients of about 1000nm of numbers from several nm is formed, In the seal section of the aforementioned sheathing film, the bond strength between the aforementioned external lead terminal and the sealant film of a sheathing film can be improved, and the power generation element inside the aforementioned sheathing film and the electrolytic solution can be closed good. Consequently, since it can prevent that the electrolytic solution oozes out from the seal section of the aforementioned sheathing film with which the aforementioned external lead terminal extended, while being able to prevent the corrosion of an external lead terminal, a highly efficient cell can be obtained.

[0057] In addition, as surface treatment, it is optimal to form the oxide film which consists of a porous alumina by the chemical preparation by medical fluids, such as etching and anodic oxidation, and the chemical preparation according to a medical fluid like this invention although there is physical processing of the blast processing which a particle is made to collide with an external lead terminal, and damages a front face. In case this carries out thermocompression bonding of the sheathing film, since the viscosity of the melt of the sealant film of a sheathing film or an adhesive insulation film is high, it is because it is

difficult to wet the whole surface of metal of an external lead terminal in the coarse field formed by physical processing.

[0058] Moreover, although a double-width field can be processed when carrying out surface treatment of the thin metal plate physically like the external lead terminal of a positive/negative pole, in a strip-of-paper-like lead terminal, it is not easy to throw a particle at the cross section of the thickness direction, and the processing itself is difficult. On the other hand, according to the chemical preparation by medical fluid like this invention, it becomes possible like an external lead terminal to form the oxide film of uniform porosity also in what has a cross section thin thickness and small over a perimeter. Moreover, surface irregularity is hundreds of at most nm order, as mentioned already, and since an activity interface is formed, wettability with the melt of the aforementioned sealant film is good, and can obtain a firm bonded structure to an external lead terminal.

[0059] Furthermore, since the wraparound nature of the melt of the adhesive insulation film to the circumference of an external lead terminal becomes good compared with the case where the sealant film and external lead terminal of a sheathing film are pasted up directly when thermocompression bonding is carried out by intervening an adhesive insulation film between the external lead terminal of the aforementioned positive/negative pole, and the aforementioned sheathing film, it can prevent an opening portion arising to the circumference of an external lead terminal. Consequently, since a sheathing film can be stuck to an external lead terminal still more firmly, the corrosion and cell performance degradation of an external lead terminal resulting from the leakage of the electrolytic solution can be prevented.

[0060] the melt should flow in only with the sealant film located in the inside of a sheathing film by making the melting point of an adhesive insulation film into 115-175 degrees C, and setting up more highly than this the temperature of the press head at the time of closure especially, -- since it can close more completely by making a melt flow also into the big gap which is not easily, the electrolytic solution oozes, \*\* is prevented and a cell with high reliance monostromatic reliability can be offered

[0061] In addition, in order to bury a big opening only with a sealant film, a sealant film must be thickened and, as a result, a sheathing film becomes disadvantageous to become thick and to attain the thin shape and lightweight-ization of a cell. Moreover, if heating pressurization is carried out by the big load in order to close the external lead terminal of a positive/negative pole enough, a sealant film will flow too much, it will become thin [ a sealant film ] too much, the external lead terminal of a positive/negative pole, the aluminum of a sheathing film, or the foil of an aluminium alloy will be contacted, and a short circuit will occur. The aforementioned fault is cancelable by intervening an adhesive insulation film between the external lead terminal of the aforementioned positive/negative pole, and the aforementioned sheathing film like this invention.

[0062]

[Example] With reference to the drawing which mentioned the example concerning this invention above hereafter, it explains in detail.

[0063] (Example 1)

After carrying out uniform shear stirring of the polyvinylidene-fluoride (tradename [ by the Kureha chemistry company ]; # 1100) 3 weight section as the graphite (Lonza KS6) 6 weight section and a binder as a <production of positive electrode> positive active material as the LiCoSn<sub>0.02</sub>O<sub>289</sub> weight section of 3 micrometers of mean particle diameters, and an electric conduction filler in addition to the N-methyl pyrrolidone 25 weight section which is a solvent, it distributed using the bead mill and the positive-electrode slurry was prepared. The viscosity of the appearance of this slurry was 7500 mPa-s. It continued and this positive-electrode slurry was uniformly made into both sides of a band-like aluminum foil with a thickness of 20 micrometers which is a charge collector with \*\*, the solvent was dried and pressing was further carried out with the roll-press machine. The band-like positive electrode was produced by cutting the obtained positive-electrode original fabric in a predetermined size. The external lead terminal made from aluminum by the side of a positive electrode was attached in the end of the charge collector of this positive electrode by welding. This external lead terminal has the composition which formed the porous oxide film in the front face by the chemical preparation which rinses it in the 24-degree

C phosphoric acid solution of 100 g/L after anodizing an aluminum plate (1-N30 material of JIS H 4160) with the thickness of 0.1mm, a width of face [ of 5mm ], and a length of 50mm for 25 minutes in 10V, and is dried.

[0064] The scale-like graphite 50 weight section was distributed in the <production of negative electrode> carboxymethyl-cellulose 1.5 weight section, and the masterbatch paint of carbon was produced. 50 weight sections addition of the fibrous carbon material was carried out, and it scattered to these dispersion liquid a sheared part similarly, and the styrene-butadiene-rubber latex 2.4 weight section was added further, uniform mixture stirring was carried out, and the negative-electrode slurry was prepared. The viscosity of the appearance of this slurry was 4500 mPa-s. It continued, this negative-electrode slurry was uniformly applied to both sides of band-like copper foil with a thickness of 10 micrometers which is a charge collector, the solvent was dried, and pressing was further carried out with the roll-press machine. The negative electrode 8 band-like by cutting the obtained negative-electrode original fabric in a predetermined size was produced. The external lead terminal with the thickness of 0.1mm, a width of face [ of 5mm ], and a length of 50mm made from nickel was attached in the end of the charge collector of this negative electrode by welding.

[0065] Subsequently, the laminating of the aforementioned band-like positive electrode and the band-like negative electrode was carried out to the sequence of a positive electrode / separator / negative electrode / separator through the separator with which 25 micrometers is thin and air permeability consists [ porosity ] of 500sec(s) / a fine porous membrane made from 100 cc polyethylene 40%, they were spirally wound with the cross-section elliptical winding core, were further compressed and fabricated by the hydraulic press, and the flat-like power generation element was produced.

[0066] Subsequently, the forming punch from the aforementioned mallein-ized PP film side and the forming die were used through urethane system adhesives at the laminating and the pasted-up sheathing film material in this sequence, the heating press of an extension nylon film with a thickness of 25 micrometers, an aluminum foil (8079 material of JIS H 4160) with a thickness of 40 micrometers, and the mallein-ized PP film (sealant film) with a thickness of 70 micrometers was carried out, and the cup was formed. In addition, the melting point of the aforementioned mallein-ized PP film is 138 degrees C. It continued and this was cut in the shape of a strip of paper, and 180 degrees was bent at the shorter side side fabrication edge of the cup of a sheathing film material so that a mallein-ized PP film plane might counter inside. As shown in drawing 4 mentioned above, it produced by the aforementioned method in the cup 12 of the sheathing film material 18, vacuum stoving was beforehand carried out at 60 degrees C, and it contained so that the external lead terminals 9 and 10 of a positive/negative pole might project the flat-like power generation element 1 from which moisture was removed so that it might be set to 300 ppm or less to the exterior of the sheathing film material 18. By the press head (not shown) heated at 210 degrees C in this state, it pressurized for 4 seconds, the external lead terminal 9.10 of a positive/negative pole, a mallein-ized PP film, and mallein-ized PP films were pasted up, and seal section 16b was formed. By the press head (not shown) heated at 210 degrees C, the portion by the side of the long side of the sheathing film material 18 in which the external lead terminals 9 and 10 of a positive/negative pole do not exist was also pressurized for 4 seconds, pasted up mallein-ized PP films, and formed seal section 16a. Even if such heat seal sequence carries out whether you are \*\* et al. to even when it is simultaneous previously, it is not cared about.

[0067] It let a part for the long side flank by which the sheathing film material 18 was opened wide pass, and the electrolytic solution was poured in and infiltrated under the vacuum. What added LiBF<sub>4</sub> so that it might be set to 1.5 mols / L, and added vinylene carbonate 0.5% of the weight further to the solvent of EC/gamma-BL = 1 / 3 (volume ratio) as this electrolytic solution was used. By then, the press head (not shown) which heated the non-seal section at 210 degrees C Pressurize for 4 seconds, paste up mallein-ized PP films, and seal section 16c is formed. Capacity manufactured [ the outside size shown in drawing 1 and drawing 2 which were mentioned above by carrying out decision removal of the excessive sheathing film material portion ] the thin shape cell of 530mAh(s) (0.2C electric discharge) in 3.6mm in thickness, width of face of 35mm, and a height of 62mm.

[0068] (Example 2) The same thin shape cell as an example 1 was manufactured except having used what formed the porous oxide film in the front face by the chemical preparation which rinses it in the 24-degree C sulfuric-acid solution of 100 g/L as an external lead terminal by the side of a positive electrode after anodizing the same aluminum plate (1-N30 material of JISH 4160) as an example 1 for 25 minutes in 15V, and is dried.

[0069] (Example 3) The same thin shape cell as an example 1 was manufactured except having used what formed the porous oxide film in the front face by the chemical preparation which rinses it in the 24-degree C chromic-acid solution liquid of 75 g/L as an external lead terminal by the side of a positive electrode after anodizing the same aluminum plate (1-N30 material of JISH 4160) as an example 1 for 25 minutes in 20V, and is dried.

[0070] (Example 4) The same thin shape cell as an example 1 was manufactured except having used what formed the porous oxide film in the front face by the chemical preparation which rinses the same aluminum plate (1-N30 material of JISH 4160) as an example 1 as an external lead terminal by the side of a positive electrode after being under the caustic-soda water of 30-degree C 140 g/L, and is dried.

[0071] As an external lead terminal by the side of a positive electrode, a sodium dichromate / sulfuric acid / water makes the solution of 3/30/100 the temperature of 65 degrees C for the same aluminum plate (1-N30 material of JISH 4160) as an example 1 with mass water. (Example 5) After being immersed into this solution for 20 minutes, the same thin shape cell as an example 1 was manufactured except having used what formed the porous oxide film in the front face by the chemical preparation rinsed and dried.

[0072] (Example 1 of comparison) As an external lead terminal by the side of a positive electrode, the same thin shape cell as an example 1 was manufactured except having used the unsettled aluminum plate (1-N30 material of JIS H 4160) with the thickness of 0.1mm, a width of face [ of 5mm ], and a length of 50mm.

[0073] (Example 2 of comparison) After the mean particle diameter's having injected the powder of the alumina which is 37 micrometers as an external lead terminal by the side of a positive electrode using the air gun to the aluminum plate (1-N30 material of JIS H 4160) with the thickness of 0.1mm, a width of face [ of 500mm ], and a length of 50mm and damaging a front face, the same thin shape cell as an example 1 was manufactured except having used what was cut in width of face of 5mm, and length of 50mm.

[0074] The contact angle when hanging down pure water to the external lead terminal by the side of the positive electrode used for the examples 1-5 and the examples 1 and 2 of comparison which were acquired was measured with the contact angle plan (CA-P type by consonance interface science incorporated company). The result is shown in the following table 1.

[0075] Moreover, it is JIS about jointing of the external lead terminal by the side of the positive electrode in examples 1-5 and the examples 1 and 2 of comparison, and a mallein-ized PP film. K The peel adhesion was measured according to T ablation of 6854. The result is shown in Table 1.

[0076] Furthermore, the corrosion situation after one-week neglect and change of capacity were investigated in RH atmosphere 90% at 65 degrees C about the thin shape cell of examples 1-5 and the examples 1 and 2 of comparison. The result is shown in Table 1.

[0077]

[Table 1]

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
接触角 (°)	26	32	36	34	20	77	69
剥離接着強さ (kgf/15mm幅)	6.0	5.7	5.4	5.8	6.3	3.0	8.0
腐食の有無	無	無	無	無	無	有	有
試験後の容量維持率 (%)	90	92	94	93	96	73	82

[0078] As for each external lead terminal by the side of the positive electrode of the examples 1-5 which performed chemical preparation with the medical fluid and formed the porous oxide film in the front face so that clearly from the aforementioned table 1, it turns out unsettled and that a contact angle is as small as

40 degrees or less compared with the positive-electrode side external lead terminal of the examples 1 and 2 of comparison which carried out the blast by the alumina particle, the activity front face is formed, and wettability is improved.

[0079] Moreover, it turns out that the positive-electrode side external lead terminal of a peel adhesion which carried out the blast by the alumina particle of the example 2 of comparison is the highest so that clearly from the aforementioned table 1, and the unsettled positive-electrode side external lead terminal of the example 1 of comparison has the lowest positive-electrode side external lead terminal by the medical fluid of examples 1-5 by which the chemical treatment was carried out following this.

[0080] Furthermore, it turns out that the white sludge was observed on the aluminum front face of the positive-electrode side external lead terminal which projected from the sheathing film by the thin shape cell of the example 2 of comparison which has the positive-electrode side external lead terminal which carried out blast processing by the thin shape cell and alumina particle of the example 1 of comparison which have an unsettled positive-electrode side external lead terminal, corrosion has occurred so that clearly from the aforementioned table 1, and capacity falls.

[0081] On the other hand, by the thin shape cell of the examples 1-5 which have the positive-electrode side external lead terminal which performed chemical preparation with the medical fluid and formed the porous oxide film in the front face, there is no generating of corrosion and most capacity falls had not occurred.

[0082] It is thought that the unsettled positive-electrode side external lead terminal used in the example 1 of comparison did not have enough adhesion, the interface of the sealant film of a sheathing film and the aluminum of a positive-electrode external lead terminal was sewn, and the electrolytic solution oozed from the above result. Moreover, although the positive-electrode side external lead terminal which the inorganic substance particle was made to collide and carried out surface treatment to the front face used in the example 2 of comparison can improve adhesive strength, the electrolytic solution oozes out and there is no effect of prevention. the melt of the sealant film which this has that surface treatment of the thin-slice section of thickness has not been performed and too large surface roughness, and constitutes a sheathing film should flow in -- it originates in that there is nothing, a minute opening generates, and it is considered for the electrolytic solution to ooze from these portions

[0083] (Examples 6-10) The thin shape cell shown in drawing 4 by the same method as examples 1-5 was manufactured except having changed into 230 degrees C the closure temperature (heat seal) conditions of a part that changed the component of a sheathing film and an external lead terminal intervened further using an adhesive insulation film, from 210 degrees C.

[0084] That is, the sheathing film used the laminating and the pasted-up thing for the PET film with a thickness of 16 micrometers, the aluminum foil (8079 material of JIS H 4160) with a thickness of 40 micrometers, and the non-extended polypropylene (CPP) [sealant film] film with a thickness of 30 micrometers through urethane system adhesives in this sequence. In addition, the melting point of CPP is 168 degrees C.

[0085] Moreover, 2mm outside was made to protrude the mallein-ized PP film (adhesive insulation film) whose melting point is 168 degrees C from a sheathing film edge between a sheathing film and the external lead terminal of a positive/negative pole at 70 micrometers in thickness, and it inserted.

[0086] (Example 3 of comparison) The thin shape cell was manufactured by the same method as examples 6-10 except having used the same external lead terminal as the example 1 of comparison.

[0087] (Example 4 of comparison) The thin shape cell was manufactured by the same method as examples 6-10 except having used the same external lead terminal as the example 2 of comparison.

[0088] After repeating the thermo cycle which holds 1h of thin shape cells of the acquired examples 6-10 and the examples 3 and 4 of comparison at -25 degrees C, and is held 1h at +60 degrees C 100 times, the corrosion situation after one-week neglect and change of capacity were investigated in RH atmosphere 90% at 65 degrees C. The result is shown in Table 2.

[0089]

[Table 2]



	実施例					比較例	
	6	7	8	9	10	3	4
腐食の有無	無	無	無	無	無	有	有
試験後の容量維持率 (%)	84	86	88	87	90	65	75

[0090] It turns out that the white sludge was observed on the aluminum front face of the positive-electrode side external lead terminal which projected from the sheathing film by the thin shape cell of the example 4 of comparison which has the positive-electrode side external lead terminal which carried out blast processing by the thin shape cell and alumina particle of the example 3 of comparison which have an unsettled positive-electrode side external lead terminal, corrosion has occurred so that clearly from the aforementioned table 2, and capacity falls.

[0091] On the other hand, by the thin shape cell of the examples 6-10 which it has [ examples ] the positive-electrode side external lead terminal which performed chemical preparation with the medical fluid and formed the porous oxide film in the front face, and made the adhesive insulation film intervene between a sheathing film and the aforementioned external lead terminal, after carrying out a thermo-cycle examination and a porosity test by the aforementioned severe condition, there is no generating of corrosion and a capacity fall had not occurred, either. By inserting an adhesive insulation film in an external lead terminal, on the occasion of a heat seal, the melt of an adhesive insulation film flows in and fills to the big opening made between an external lead terminal and the sealant film of a sheathing film, the electrolytic solution oozes out, and this is because [ which is not ] closure is possible enough \*\*. Moreover, it is because there was little degradation by examination by using a suitable positive electrode, a negative electrode, the electrolytic solution, and separator that whose capacity maintenance factor after an examination was high while closure is enough.

[0092] (Examples 11-15) The thin shape cell shown in drawing 4 by the same method as examples 1-5 was manufactured as the sealant film of a sheathing film, and an adhesive insulation film except thickness having changed into 230 degrees C the closure temperature (heat seal) conditions of a part that an external lead terminal intervened further by 30 micrometers and 70 micrometers using the mallein-ized PP film whose melting point is 168 degrees C, respectively, from 210 degrees C. In addition, between the sheathing film and the external lead terminal of a positive/negative pole, from the sheathing film edge, the adhesive insulation film was made to protrude into 2mm outside, and was inserted.

[0093] (Example 5 of comparison) The thin shape cell was manufactured by the same method as examples 11-15 except having used the same external lead terminal as the example 1 of comparison.

[0094] (Example 6 of comparison) The thin shape cell was manufactured by the same method as examples 11-15 except having used the same external lead terminal as the example 2 of comparison.

[0095] After repeating the thermo cycle which holds 1h of thin shape cells of the acquired examples 11-15 and the examples 5 and 6 of comparison at -25 degrees C, and is held 1h at +60 degrees C 100 times, the corrosion situation after one-week neglect and change of capacity were investigated in RH atmosphere 90% at 65 degrees C. The result is shown in Table 3.

[0096]

[Table 3]

	実施例					比較例	
	11	12	13	14	15	5	6
腐食の有無	無	無	無	無	無	有	有
試験後の容量維持率 (%)	92	90	93	94	95	65	75

[0097] By the thin shape cell of the examples 11-15 which it has [ examples ] the positive-electrode side external lead terminal which performed chemical preparation with the medical fluid and formed the porous oxide film in the front face so that clearly from the aforementioned table 3, and made the adhesive insulation film intervene between a sheathing film and the aforementioned external lead terminal, it turns out that there is no generating of corrosion after carrying out a thermo-cycle examination and a porosity test



by the aforementioned severe condition, and the capacity maintenance factor is improving compared with the thin shape cell of examples 6-10. This is considered because the material hatchet with same adhesive insulation film and sealant film and firmer closure were performed.

[0098]

[Effect of the Invention] As more than explained, according to this invention, adhesion with a sheathing film can be improved by performing chemical preparation for a positive-electrode side external lead terminal with a medical fluid, and forming a porous oxide film in a front face, and the cell which has the outstanding high performance of a capacity maintenance factor can be offered, without producing the corrosion of a positive-electrode side external lead terminal, as a result a disconnection fault, since it can prevent that the electrolytic solution in a sheathing film oozes.

---

[Translation done.]

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-84993

(P2001-84993A)

(43)公開日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード(参考)
H 0 1 M 2/30		H 0 1 M 2/30	B 5 H 0 0 3
2/02		2/02	K 5 H 0 1 1
2/06		2/06	K 5 H 0 2 2
4/58		4/58	5 H 0 2 9
10/40		10/40	A

審査請求 有 請求項の数17 OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-263684

(22) 出願日 平成11年9月17日(1999.9.17)

(71)出願人 593052763

株式会社エイ・ティーバッテリー

東京都品川区東品川4丁目10番27号

(72)発明者 三井 久安

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社エイ・ティーバッテリー内

(72)発明者 倉田 健剛

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社エイ・ティーバッテリー内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

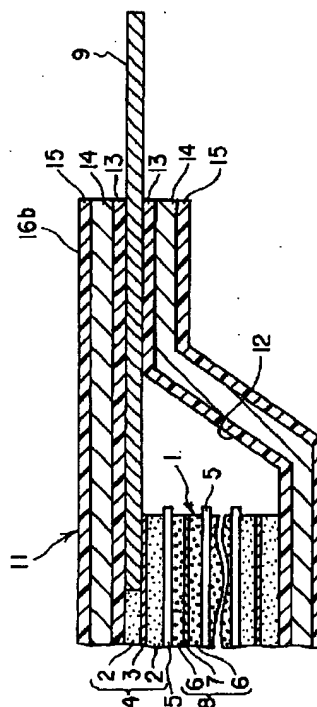
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】 発電要素の正負極から延出された外部リード端子と外装フィルムとの密着性を高めて封止性を向上した電池を提供する。

【解決手段】 正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、前記外部リード端子のうち、少なくとも正極側の外部リード端子における少なくとも前記外装フィルムで封止される全周面は、表面に化学的処理により形成された多孔質の酸化膜を有することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電気的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、

前記外部リード端子のうち、少なくとも正極側の外部リード端子における少なくとも前記外装フィルムで封止される全周面は、表面に化学的処理により形成された多孔質の酸化膜を有することを特徴とする電池。

【請求項2】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、燐酸水溶液中での陽極酸化により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、硫酸水溶液中で陽極酸化により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項4】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、クロム酸水溶液中で陽極酸化により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項5】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、水酸化ナトリウム水溶液中への浸漬により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項6】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、重クロム酸ナトリウムおよび硫酸からなる水溶液中への浸漬により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項7】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、純水との接触角が40°以下となる表面処理が施されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項8】 前記外装フィルムは、外側よりポリエチレンテレフタレートフィルムまたはナイロンフィルム／アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔／ポリオレフィン樹脂に酸無水物を付加した樹脂フィルムの三層構造を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項9】 前記外装フィルムは、外側よりポリエチレンテレフタレートフィルムまたはナイロンフィルム／アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔／無延伸ポリエチレンフィルムまたはポリプロピレンフィルムの三層構造を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項10】 前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に接着性絶縁フィルムを介在させた

とを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項11】 前記接着性絶縁フィルムの融点は、115℃～175℃であることを特徴とする請求項10記載の電池。

【請求項12】 前記接着性絶縁フィルムは、ポリオレフィン樹脂に酸無水物を付加した樹脂からなることを特徴とする請求項10記載の電池。

【請求項13】 前記外装フィルムの最内層フィルムと前記接着性絶縁フィルムとの材質が同一であることを特徴とする請求項10記載の電池。

【請求項14】 前記接着性絶縁フィルムは、前記外部リード端子に前記外装フィルム端部から0.1～5mm外側にはみ出すように形成されることを特徴とする請求項10記載の電池。

【請求項15】 前記電解液は、エチレンカーボネートおよびγブチロラクトンの非水溶媒に四フッ化硼酸リチウムの電解質を溶解した組成を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項16】 前記電解液は、さらにビニレンカーボネートまたはカテコールカーボネートを非水溶媒の総量に対して0.2～10重量%添加したことを特徴とする請求項15記載の電池。

【請求項17】 前記正極は、活物質としてリチウム含有化合物を含み、負極は活物質としてリチウムをドープ脱ドープ可能な炭素質材料を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項18】 前記リチウム含有化合物は、 $Li_xCo_ySn_zO_2$ （ただし、 $x, y, z$ は、各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ を示す）にて表わされることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項19】 前記外装フィルムに封止された前記発電要素は、水分量が300ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、中間に金属箔をバリア材として介在された外装フィルムで発電要素を封止した構造を有する電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やパーソナルコンピュータなど電子機器の進歩に伴い、これら機器に使用される電池は、小型化、軽量化、大容量化、高性能化、コストダウンが絶えず求められてきた。このため、電池においては、正極活物質や負極活物質など電極材料をよりエネルギー密度の高いものに変えたり、セパレータをより薄くしたり、電池の外装缶を鉄缶からアルミニウム缶に代えたりなど改善が図られてきた。

【0003】しかし、これらの改善でもまだ満足なレベルに到達せず、更なる小型化、軽量化、大容量化、高性

能化、コストダウンが求められ、最近では液状電解質、ゲル状電解質、または固体高分子電解質等を発電要素中に含ませ、アルミニウム箔をバリア材として中間に挟んだプラスチックラミネートフィルムからなる外装フィルムにより封止することで、薄型化、小型化、軽量化を図った薄型電池が市販されるようになり始めている。

【0004】前記薄型電池は、具体的には正極および負極間セパレータを介在させ、正負極に外部リード端子をそれぞれ接続させた発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を熱シールして封止するとともに、前記各外部リード端子と接着してそれら先端を前記外装フィルムの外部に延出させ、さらに電解液を前記外装フィルム内に収容した構造を有する。

【0005】前記外装フィルムは、一般に電解液やガスの透過を防ぐことができる薄い、比重の小さいアルミニウム箔をバリア材として用い、このアルミニウム箔の両面に薄いポリマーフィルムを貼り合せたものからなる。外装フィルムの表面側は、機械的構造特性を発現するフィルムが配置される。また、外装フィルムの内層側または裏面には、ヒートシール性を有するフィルム（シーラントフィルム）が貼り合わされる。

【0006】前記外装フィルム外側の有機樹脂フィルムとしては、代表的には配向されたポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリアミド（PA）フィルムが使われる。バリア材としては、一般にアルミニウム箔が使われる。前記外装フィルム内側のシーラントフィルムとしては、主に延伸されていないポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系フィルムが用いられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した外装フィルムを用いる薄型電池では外装フィルム内側のシーラントフィルムと金属からなる外部リード端子との接着強度が低いと、外装フィルム内の電解液が外部リード端子と外装フィルムとの接着界面を通して外部に染み出す恐れがある。例えばフッ酸系の電解質を用いた場合、電解液が外部に染み出ると、電解液中の電解質が大気中の水分と反応してフッ酸を生じるため、外部リード端子の金属を腐食させ、断線事故に発展する恐れがあった。特に正極に使用されるアルミニウムはフッ酸と反応して $AlF_3 \cdot 3H_2O$ 、 $AlF(OH)_2$ 、 $AlO(OH)$ 等を生成し腐食する。また電解液の減少に伴い、電池の特性が低下する問題があった。

【0008】本発明は、発電要素の外部リード端子（特にアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる正極側の外部リード端子）と外装フィルムとの密着性を高めて封止性を向上した電池を提供しようとするものである。

【0009】本発明は、発電要素の正負極から延出された外部リード端子と外装フィルムとの密着性をより一層

高めて封止性を向上した電池を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る電池は、正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、前記外部リード端子のうち、少なくとも正極側の外部リード端子における少なくとも前記外装フィルムで封止される全周面は、表面に化学的処理により形成された多孔質の酸化膜を有することを特徴とするものである。

【0011】本発明に係る電池において、前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に接着性絶縁フィルムを介在させることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる電池（例えば薄型非水電解液二次電池）を図1、図2を参照して詳細に説明する。

【0013】図1は、薄型非水電解液二次電池を示す斜視図、図2は図1のII-II線に沿う断面図である。

【0014】発電要素1は、図1、図2に示すように例えば活物質および結着剤を含む正極活物質層2が集電体3の両面に担持された正極4とセパレータ5と活物質および結着剤を含む負極活物質層6が集電体7の両面に担持された負極8とセパレータ5とを渦巻状に捲回し、さらに成形した扁平で矩形状をなす。前記正負極4、8に接続された外部リード端子9、10は、それぞれ前記発電要素1の同一側面から外部に延出されている。これら外部リード端子のうち、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる正極側の外部リード端子9は後述する外装フィルムと接触する全周面に化学的処理により多孔質の酸化膜が形成されている。

【0015】前記発電要素1は、図1に示すように例えば2つ折りのカップ型外装フィルム11のカップ12内にその折曲げ部が前記発電要素1の前記外部リード端子9、10が延出された側面と反対側の側面側に位置するように包み込まれている。この外装フィルム11は、図2に示すように内面側に位置するシーラントフィルム13、アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔14および剛性を有する有機樹脂フィルム15をこの順序で積層した構造を有する。前記外装フィルム11における前記折曲げ部を除く前記発電要素1の2つの長側面および1つの短側面に対応する3つの側部は、前記シーラントフィルム13同士を熱シールして水平方向に延出したシール部16a、16b、16cが形成され、これらのシール部16a、16b、16cにより前記発電要素1を封口

している。前記発電要素1の正負極4、8に接続された外部端子9、10は、前記折り曲げ部と反対側のシール部16bを通して外部に延出されている。前記発電要素1内部および前記シール部16a、16b、16cで封口された前記外装フィルム11内には、非水電解液が含浸・収容されている。

【0016】次に、前記正極4、セパレータ5、負極8、非水電解液、外部リード端子9、10および外装フィルム11を説明する。

【0017】前記正極4は、例えば集電体3の両面に活物質および結着剤を含む正極活物質層2を担持した構造を有する。なお、正極は集電体の片面に正極活物質層を担持させた構造であってもよい。

【0018】前記集電体としては、例えばアルミニウム、ニッケルまたはステンレスの板、アルミニウム、ニッケルまたはステンレスのメッシュ等を挙げることができる。

【0019】前記活物質としては、エネルギー密度の高いリチウム複合酸化物が好ましい。具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ （ただし、 $x$ 、 $y$ は、電池の充電状態で異なり、通常は $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.0$ である。）、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ （ただし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表す。）が挙げられる。リチウム複合酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、コバルト、マンガンあるいはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所定の組成で混合粉碎し、酸素雰囲気下で $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより得ることができる。中でも、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ （ただし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表す。）は、少量のSnの添加によりリチウム含有化合物の粒径が小さくて均一になるので、サイクル特性の優れた電池が得られる。 $0.001 \leq z \leq 0.10$ としたのは、 $z$ を $0.001$ 未満にすると、粒径を十分に制御することが困難になる。一方、 $z$ が $0.1$ を超えると、容量が小さくなるためである。

【0020】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0021】前記正極活物質層には、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の導電剤を含有することを許容する。

【0022】前記セパレータ5としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体からなる微多孔性膜またはこれら材料の繊維を有する織布、不織布により作られ

る。

【0023】前記負極8は、集電体7の両面に活物質および結着剤を含む負極活物質層6を担持した構造を有する。なお、負極は集電体の片面に負極活物質層を担持させた構造であってもよい。

【0024】前記集電体としては、例えば銅、ニッケルの板またはメッシュ等を挙げることができる。

【0025】前記活物質は、リチウムをドーブ・脱ドーブできるものであればよく、例えばグラファイト類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、ニードルコークス等）、熱分解炭素類、有機高分子化合物の焼成体（フェノール樹脂等を適切な温度で焼成し、炭化したもの）あるいは金属リチウム、ポリアセチレン、ポリピロール等があげられる。

【0026】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオロライド、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース等の結着剤を含有することが好ましい。

【0027】前記非水電解液は、電解質を非水溶媒で溶解した組成を有する。

【0028】電解質としては、例えば過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、四フッ化硼酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、六フッ化砒素酸リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス〔5-フルオロ-2オラト-1-ベンゼン-スルホナト（2-）〕ボレート等を用いることができる。

【0029】非水溶媒としては、例えばγ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いることができ、2種類以上混合して使用してもよい。

【0030】前記非水溶媒中の前記電解質の濃度は、 $0.5 \text{ mol/L}$ 以上にすることが好ましい。

【0031】特に、発電要素中の電解液として、高粘度であるほど電解液の染み出しは起きにくい、高粘度になると一般に低温での容量低下が大きくなる。エチレンカーボネート（以下ECという）、γ-ブチロラクトン（γ-BLという）および $\text{LiBF}_4$ からなる電解液は比較的高粘度でありながら、低温での放電特性が優れているため、電解液の染み出しがし難い電池とすることができる。ECは、γ-BLに比べ粘度が高く、低温で容量が小さくなる。そのため、ECが多いほど電解液の染み出しが起きにくくなるが、低温特性が悪化する。逆

に、 $\gamma$ -BLが多いほど低温特性が良くなるが、電解液の染み出しが起き易くなる。また、 $\gamma$ -BLは高温で負極炭素と反応し易く、高温での容量低下が大きくなる。そのため、EC/ $\gamma$ -BLの配合比は2/1~1/5(体積比)が良い。また、サイクル性を改善するために、例えば、ビニレンカーボネートやカテコールカーボネート等の添加剤を少量(0.2~10重量%)添加してもよい。これら添加剤を加えることにより、負極表面に安定な固体電解質界面(SEI)が形成され、充放電の繰返しによるサイクル劣化や高温放電による容量低下が起きにくくなるためである。0.2重量%未満ではこの効果を十分に発現できず、一方10重量%を超えると過剰の添加剤により安定なSEI膜の形成が妨げられ、膜重量当たりのエネルギー密度が下がる恐れがある。なお、LiBF<sub>4</sub>の添加量は溶媒総量に対して0.75~2モル/Lにすることが好ましい。0.75モル/L未満では所望の大きな容量が得られなくなる恐れがある。一方、2モル/Lを超えるとサイクル劣化が起き易く、電解液が高価になる恐れがある。

【0032】前記電解液の他に、電解液を含浸させた高分子ゲル電解質、または溶媒を含まない全固体型高分子固体電解質でもよい。

【0033】前記高分子ゲル電解質として用いる高分子としては特に限定するものではないが、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、フッ素系樹脂等があげられる。

【0034】前記外部リード端子の材料は、正極がアルミニウム、負極がニッケル、銅などが挙げられる。ここで、アルミニウムと銅は電解液により腐食し易く、ニッケルは腐食し難いため、外部リード端子の材料としてはニッケルが好適である。しかしながら、正極側の外部リード端子の材料として銅やニッケルを用いると、電解液に溶出する。また、チタンやステレスのSUS2942は電解液に溶出しないが、これら金属は電池のインピーダンスが高くなるため、適当でない。

【0035】したがって、正極側の外部リード端子材料としてはアルミニウムやアルミニウム合金を使用せざるを得ない。

【0036】また、負極側の外部リード端子材料としては前述した理由でニッケルを用いることが好ましい。ニッケルは電解液による腐食が起き難いため、薬液による表面処理を施さない負極側の外部リード端子を用いてもよい。もちろん、負極リード端子も薬液による表面処理をしてより信頼性の高い電池としても良い。

【0037】アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる正極側の外部リード端子の外装フィルムと接触する全周面には、化学的処理により多孔質の酸化膜が形成されている。この酸化膜の厚さは、5nm以上、より好ましくは10~1000nmにすることが望ましい。

【0038】このような化学的処理方法としては、例えば(1)100g/Lのリン酸水溶液中10Vでの陽極酸化、(2)100g/Lの硫酸水溶液中15Vでの陽極酸化、(3)75g/Lのクロム酸水溶液中20Vでの陽極酸化、(4)140g/Lのか性ソーダ水浸漬による表面処理、(5)重クロム酸ナトリウム/硫酸/水が質量比で3/30/100の水溶液を60~70℃の温度にして浸漬することによる表面処理などが挙げられる。

【0039】これら薬液による化学的処理により、アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる正極側外部リード端子の表面は純水との接触角が40°以下になる。また、アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる正極側外部リード端子の表面には高さが数nmから数千nm程度の突起を多数有する、開孔状の多孔質のアルミナからなる酸化膜が形成される。

【0040】前記外装フィルム11のシーラントフィルムは、シーラントフィルム同士や、シーラントフィルムと外部リード端子間、シーラントフィルムと後述する接着性絶縁フィルムとを熱圧着することにより発電要素を封止するものである。このシーラントフィルムは、電解液に溶解したり、膨潤したりしない無延伸のフィルムが好ましい。例えば、延伸していないポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン系ポリマー、エチレン・酢酸ビニル(EVA)共重合体、アイオノマー(ION)、ポリアミド(PA)、ナイロン(Ny)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリビニルアルコール(PVA)、エチレン・ビニルアルコール(EVOH)、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)、ポリアクリロニトリル(PAN)、エチレン・アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン・メタクリル酸共重合体(EMMA)、エチレン・メチルアクリレート共重合体(EMA)、エチレン・メチルメタクリレート共重合体(EMMA)、エチレン・エチルアクリレート共重合体(EEA)、ポリメチルペンテン(PMP)等からなる樹脂フィルムを用いることができる。特に、金属との接着性を増すために、これら樹脂をベースポリマーにして、例えば無水マレイン酸等酸無水物をグラフト重合させたものが好ましい。

【0041】前記シーラントフィルムは、電池を小型、軽量化する観点から、できるだけ厚さを薄くすることが望ましいが、正負極の外部リード端子回りに十分シーラント樹脂を回り込ませるために、十分な厚さを確保する必要がある。このため、シーラントフィルムの厚さは、後述する接着性絶縁フィルムを使用しない場合は、正負極の外部リード端子の厚さをDとすると、D/2~Dにすることが好ましい。また、後述する接着性絶縁フィルムを用いる場合、シーラントフィルムの厚さは、正負極

の外部リード端子の厚さをDとすると、 $D/7 \sim D$ にすることが好ましい。

【0042】前記アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔は、電解液やガスの透過を防ぐバリアとして作用をなす。

【0043】前記外装フィルムの剛性を有する有機樹脂フィルムは、前記アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔を保護し、かつ電池の機械的構造特性を維持する機能を持つ。この有機樹脂フィルムとしては、例えばポリマーを配向させるために二軸延伸したポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系ポリマー、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド（PA）、およびこれらのポリ塩化ビニリデン（PVDC）コートフィルムが使用できる。

【0044】本発明に係る電池において、図3に示すように前記正負極の外部リード端子9、10と前記外装フィルム11のシーラントフィルム13との間に接着性絶縁フィルム17を介在させることを許容する。

【0045】前記接着性絶縁フィルムとしては、シーラントと同等の特性、成形性を備えつつ、外部リード端子の金属と外装フィルムのシーラントフィルムとの接着性が良好な融点が一五～一七五℃の有機ポリマーを用いればよい。具体的には、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂に酸無水物を数%付加したものが好ましく、特にポリプロピレンに無水マレイン酸を数%グラフト化することによって得られるフィルム（以下マレイン化PPフィルムという）が好ましい。

【0046】前記接着性絶縁フィルムの厚さは、前記外部リード端子の厚さの $1/2$ 以上にするのが好ましい。

【0047】なお、前記接着性絶縁フィルムは外装フィルムのシーラント部の端部から0.1～5mm外側にはみ出すように前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に介在させることが好ましい。このような状態で接着性絶縁フィルムを介在することによって、外装フィルムの中間に配置されるアルミニウムまたはアルミニウム合金の箔と外部リード端子との距離（絶縁距離）を長くできるため、前記箔を通して正極と負極とが短絡するのを防止できる。また、前記接着性絶縁フィルムにより外部リード端子の曲げ応力を緩和できるため、外装フィルム端部での外部リード端子の曲げの繰り返しによる破断を抑制できる効果も発揮できる。前記接着性絶縁フィルムのはみ出し長さを0.1mm未満にすると、絶縁距離の延長効果を十分に発揮することが困難になる。一方、前記接着性絶縁フィルムのはみ出し長さが5mmを超えると電池をバック化する際に邪魔になる恐れがある。

【0048】前記接着性絶縁フィルムとシーラントフィルムは、異なってもよいが、同一系統のもの、さらには全く同一材料のものをを用いると、正負極の外部リー

ド端子回りが均質で信頼性の高い封止構造を実現できる。

【0049】次に、前述した薄型非水電解液二次電池の製造方法を説明する。

【0050】まず、活物質および結着剤を含む正極活物質層が例えば集電体両面に担持された正極、セパレータ、活物質および結着剤を含む負極活物質層が例えば集電体両面に担持された負極およびセパレータを渦巻状に捲回してはば円筒状の発電要素を作製する。なお、この捲回時に正負極に外部リード端子を例えば溶接により接続する。

【0051】次いで、得られた円筒状の発電要素を成形して扁平状にする。つづいて、前記発電要素の長辺より僅かに長く、かつその短辺の例えば2倍の長さの寸法を有する二つ折りのカップ型外装フィルム素材を用意し、図4に示すようにこの外装フィルム素材18のカップ12内に前記扁平状の発電要素1をその外部リード端子9、10と反対側の側面が前記素材の折り曲げ部に位置するように収納する。この時、必要に応じて前記外装フィルム素材と前記外部リード端子との接触部分に接着性絶縁フィルムとを介在させてもよい。ひきつづき、前記発電要素1の長辺に対応する前記素材18の左端部および前記外部リード端子9、10の延出側に対応する前記素材18の端部を熱シールしてシール部を形成する。その後、非水電解液を前記外装フィルム素材の未シール部を通して注液し、未シール部を熱シールし、余分な外装フィルム素材を裁断除去することにより前述した図1に示す薄型非水電解液二次電池を製造する。

【0052】前記外装フィルム素材の熱シールは、180℃～240℃で行うことにより、外装フィルム素材のナイロンのような外側フィルムが熱シール時に用いるプレスヘッドに溶着することなく、外部リード端子とシーラントフィルムおよびシーラントフィルム同士の接着を完全に行え、電解液の染み出しのない十分な封止ができる。熱シール温度を180℃未満にすると、シーラントフィルムや接着性絶縁フィルムが十分溶融せず、十分な熱シールを行なうことが困難になる。一方、熱シール温度が240℃を超えるとシーラントフィルムや接着性絶縁フィルムの流れが大きくなりすぎ、外装フィルムがプレスヘッドに溶着したり、また外装フィルムの樹脂系フィルムの溶融が生じる恐れがある。

【0053】なお、前述した図1および図2に示す薄型非水電解液二次電池は正極、セパレータおよび負極を捲回し、成形により扁平状にした発電要素を用いたが、正極、セパレータおよび負極を積層した構造の発電要素を用いてもよい。

【0054】また、前記外装フィルムは、カップ型に限らず、パウチ、ビロー構造のものをを用いてもよい。

【0055】以上説明したように、本発明の電池は正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータ

と、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を熱シールして封止するとともに、前記各外部リード端子と接着してそれら先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、前記外部リード端子のうち、少なくとも正極側の外部リード端子における少なくとも前記外装フィルムと接触する全周面は、表面に化学的処理により形成された多孔質の酸化膜を有する。

【0056】このような構成によれば、少なくとも正極側の外部リード端子における少なくとも前記外装フィルムと接触する全周面には例えば高さが数nmから数千nm程度の突起を多数有する開孔状の多孔質の酸化膜が形成されているため、前記外装フィルムのシール部において前記外部リード端子と外装フィルムのシーラントフィルムとの間の接着強度を向上でき、前記外装フィルム内部の発電要素、電解液を良好に封止することができる。その結果、前記外部リード端子が延出された前記外装フィルムのシール部から電解液が染み出すのを防止できるため、外部リード端子の腐食を防止できるとともに、高性能の電池を得ることができる。

【0057】なお、表面処理としては、エッチングや陽極酸化など薬液による化学的処理と、外部リード端子に粒子を衝突させて表面を荒らすブラスト処理などの物理的処理があるが、本発明のように薬液による化学的処理により多孔質のアルミナからなる酸化膜を形成することが最適である。これは、外装フィルムを熱圧着する際、外装フィルムのシーラントフィルムや接着性絶縁フィルムの熔融物の粘度が高いため、物理的処理で形成された粗い面では外部リード端子の金属表面全体を濡らすことが難しいためである。

【0058】また、正負極の外部リード端子のように薄い金属板を物理的に表面処理する場合、広幅の面は処理が可能であるが、短冊状のリード端子では厚さ方向の断面に粒子をぶつけることが容易でなく、処理そのものが困難である。これに対し、本発明のような薬液による化学的処理によれば、外部リード端子のように厚さが薄くて断面が小さいものにも、全周にわたって均一な多孔質の酸化膜を形成することが可能になる。また、表面の凹凸は既述したように高々数百nmオーダーであり、活性な界面を形成するため、前記シーラントフィルムの熔融物との濡れ性が良好で、外部リード端子に対して強固な接着構造を得ることができる。

【0059】さらに、前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に接着性絶縁フィルムを介在することにより、熱圧着した際に外装フィルムのシーラントフィルムと外部リード端子とを直接接着させた場合に比べて外部リード端子回りへの接着性絶縁フィルムの熔融物の回り込み性が良好になるため、外部リード端子周囲に空隙部分が生じるのを防ぐことができる。その結果、

外部リード端子に外装フィルムをより一層強固に密着できるため、電解液の漏れに起因する外部リード端子の腐食や電池性能の低下を防止できる。

【0060】特に、接着性絶縁フィルムの融点を115～175℃にし、封止時のプレスヘッドの温度をこれより高く設定することにより、外装フィルムの内面に位置するシーラントフィルムだけではその熔融物が流れ込めない大きな間隙にも、容易に熔融物を流れ込ませて封止をより完全に行えるため、電解液の染み出しを防止したより一層信頼性の高い電池を提供できる。

【0061】なお、シーラントフィルムのみで大きな空隙を埋めるには、シーラントフィルムを厚くしなければならず、その結果外装フィルムが厚くなって電池の薄型・軽量化を図るのに不利になる。また、正負極の外部リード端子の封止を十分行うために、大きな荷重で加熱加圧すると、シーラントフィルムが流れ過ぎ、シーラントフィルムの薄くなりすぎて、正負極の外部リード端子と外装フィルムのアルミニウムまたはアルミニウム合金の箔と接触し、短絡が起きる。本発明のように前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に接着性絶縁フィルムを介在することによって前記欠点を解消することができる。

【0062】

【実施例】以下、本発明に係る実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0063】（実施例1）

<正極の作製>正極活物質として平均粒径3μmのLiCoSn<sub>0.92</sub>O<sub>2</sub>89重量部、導電フィラーとしてグラファイト（ロンザ社製KS6）6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製商品名：#1100）3重量部を溶剤であるN-メチルピロリドン25重量部に加え、均一せん断攪拌した後、ビーズミルを用いて分散して正極スラリーを調製した。このスラリーの見掛けの粘度は、7500mPa・sであった。つづいて、この正極スラリーを集電体である厚さ20μmの帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗付し、溶剤を乾燥させ、さらにロールプレス機で加圧成形した。得られた正極原反を所定の大きさに切断することで、帯状の正極を作製した。この正極の集電体の一端に正極側のアルミニウム製外部リード端子を溶接により取り付けた。この外部リード端子は、厚さ0.1mm、幅5mm、長さ50mmのアルミニウム板（JIS H 4160の1N30材）を、24℃の、100g/Lの磷酸水溶液中で、10Vにて25分間陽極酸化した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成した構成を有する。

【0064】<負極の作製>カルボキシメチルセルロース1.5重量部に鱗片状黒鉛50重量部を分散し、カーボンのマスターバッチ塗料を作製した。この分散液に繊維状炭素材を50重量部添加し同様にせん断分散し、更



にスチレンブタジエンゴムラテックス2.4重量部を添加し均一混合攪拌し、負極スラリーを調製した。このスラリーの見掛けの粘度は、 $4500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。つづいて、この負極スラリーを集電体である厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、溶剤を乾燥させ、さらにロールプレス機で加圧成形した。得られた負極原反を、所定の大きさに切断することで帯状の負極8を作製した。この負極の集電体の一端に厚さ $0.1\text{ mm}$ 、幅 $5\text{ mm}$ 、長さ $50\text{ mm}$ のニッケル製外部リード端子を溶接により取り付け付けた。

【0065】次いで、前記帯状の正極と帯状の負極を厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が $40\%$ 、透気度が $500\text{ sec}/100\text{ cc}$ ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを介して、正極/セパレータ/負極/セパレータの順序に積層し、断面楕円形状の巻芯で渦巻状に捲回し、さらに油圧式プレスで圧縮し、成形して扁平状の発電要素を作製した。

【0066】次いで、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の延伸ナイロンフィルムと厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔(JISH 4160の8079材)と厚さ $70\text{ }\mu\text{m}$ のマレイン化PPフィルム(シーラントフィルム)とをこの順序でウレタン系接着剤を介して積層・接着した外装フィルム素材に前記マレイン化PPフィルム側から成形パンチおよび成形ダイを用いて加熱押圧して、カップを形成した。なお、前記マレイン化PPフィルムの融点は $138^\circ\text{C}$ である。つづいて、これを短冊状に切断し、マレイン化PPフィルム面が内側で対向するように、外装フィルム素材のカップの短辺側成形端で、 $180^\circ$ 折り曲げた。前述した図4に示すように外装フィルム素材18のカップ12内に前記方法で作製し、 $60^\circ\text{C}$ で予め真空加熱乾燥し、水分を $300\text{ ppm}$ 以下になるよう除去した扁平状の発電要素1を正負極の外部リード端子9、10が外装フィルム素材18の外部へ突き出すように収納した。この状態で $210^\circ\text{C}$ に加熱したプレスヘッド(図示せず)により、4秒間加圧し正負極の外部リード端子9、10とマレイン化PPフィルム、およびマレイン化PPフィルム同士を接着させてシール部16bを形成した。正負極の外部リード端子9、10が存在しない外装フィルム素材18の長辺側の部分も $210^\circ\text{C}$ に加熱したプレスヘッド(図示せず)により、4秒間加圧し、マレイン化PPフィルム同士を接着してシール部16aを形成した。これらの熱シール順序は、同時でも、どちらかを先にしても構わない。

【0067】外装フィルム素材18の開放された長辺側部分を通して、電解液を真空下で注入・含浸させた。この電解液としては、 $\text{EC}/\gamma\text{-BL}=1/3$ (体積比)の溶媒に対して $\text{LiBF}_4$ を $1.5\text{ mol/L}$ となるよう添加し、さらにビニレンカーボネートを $0.5$ 重量%添加したものをを用いた。その後、未シール部を $210^\circ\text{C}$ に加熱したプレスヘッド(図示せず)により、4秒間加圧

し、マレイン化PPフィルム同士を接着してシール部16cを形成し、余分な外装フィルム素材部分を裁断除去することにより前述した図1および図2に示す外寸法が厚さ $3.6\text{ mm}$ 、幅 $35\text{ mm}$ 、高さ $62\text{ mm}$ で、容量が $530\text{ mAh}$ ( $0.2\text{ C}$ 放電)の薄型電池を製造した。

【0068】(実施例2)正極側の外部リード端子として、実施例1と同様なアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)を、 $24^\circ\text{C}$ の、 $100\text{ g/L}$ の硫酸水溶液中で、 $15\text{ V}$ にて25分間陽極酸化した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成したものをを用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0069】(実施例3)正極側の外部リード端子として、実施例1と同様なアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)を、 $24^\circ\text{C}$ の、 $75\text{ g/L}$ のクロム酸水溶液中で、 $20\text{ V}$ にて25分間陽極酸化した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成したものをを用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0070】(実施例4)正極側の外部リード端子として、実施例1と同様なアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)を、 $30^\circ\text{C}$ の、 $140\text{ g/L}$ のか性ソーダ水に浸漬した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成したものをを用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0071】(実施例5)正極側の外部リード端子として、実施例1と同様なアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)を、重クロム酸ナトリウム/硫酸/水が質量水で $3/30/100$ の水溶液を $65^\circ\text{C}$ の温度にして、この水溶液中に20分浸漬した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成したものをを用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0072】(比較例1)正極側の外部リード端子として、厚さ $0.1\text{ mm}$ 、幅 $5\text{ mm}$ 、長さ $50\text{ mm}$ の未処理のアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)を用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0073】(比較例2)正極側の外部リード端子として、厚さ $0.1\text{ mm}$ 、幅 $500\text{ mm}$ 、長さ $50\text{ mm}$ のアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)に平均粒径が $37\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナの粉末をエアガンを用いて噴射し、表面を荒らした後、幅 $5\text{ mm}$ 、長さ $50\text{ mm}$ に切断したものをを用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0074】得られた実施例1~5および比較例1、2に使用した正極側の外部リード端子に純水を垂らしたときの接触角を、接触角計(協和界面科学株式会社製CA-P型)で測定した。その結果を下記表1に示す。

【0075】また、実施例1~5および比較例1、2に

10

20

30

40

50

おける正極側の外部リード端子とマレイン化PPフィルムとの接着部をJIS K 6854のT剥離に準じて剥離接着強さの測定を行なった。その結果を表1に示す。

【0076】さらに、実施例1～5および比較例1、2\*

\*の薄型電池について、65℃で90%RH雰囲気中に1週間放置後の腐食状況と容量の変化を調べた。その結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
接触角(°)	26	32	36	34	20	77	69
剥離接着強さ (kgf/15mm幅)	6.0	5.7	5.4	5.8	6.3	3.0	8.0
腐食の有無	無	無	無	無	無	有	有
試験後の容量維持率(%)	90	92	94	93	96	73	82

【0078】前記表1から明らかなように薬液で化学的処理を施して表面に多孔質の酸化膜を形成した実施例1～5の正極側の外部リード端子は、いずれも未処理およびアルミナ粒子でブラストした比較例1、2の正極側外部リード端子に比べて接触角が40°以下と小さく、活性な表面が形成されており、濡れ性が改善されていることが分かる。

【0079】また、前記表1から明らかなように剥離接着強さは、比較例2のアルミナ粒子でブラストした正極側外部リード端子が最も高く、実施例1～5の薬液による化学処理された正極側外部リード端子がこれに続き、比較例1の未処理の正極側外部リード端子が最も低いことが分かる。

【0080】さらに、前記表1から明らかなように未処理の正極側外部リード端子を有する比較例1の薄型電池およびアルミナ粒子でブラスト処理した正極側外部リード端子を有する比較例2の薄型電池では、外装フィルムから突き出た正極側外部リード端子のアルミニウム表面に白色析出物が観察され、腐食が起きており、容量が低下することがわかる。

【0081】これに対し、薬液で化学的処理を施して表面に多孔質の酸化膜を形成した正極側外部リード端子を有する実施例1～5の薄型電池では、腐食の発生はなく、容量低下も殆ど起きていなかった。

【0082】以上の結果から、比較例1で用いた未処理の正極側外部リード端子は接着が十分でなく、外装フィルムのシーラントフィルムと正極外部リード端子のアルミニウムとの界面を縫って電解液が染み出たものと思われる。また、比較例2で用いた表面に無機物粒子を衝突させて表面処理した正極側外部リード端子は接着力は改善できるが、電解液の染み出し防止の効果が無い。これは、厚さの薄い断面部の表面処理ができていないことや表面粗さが大きすぎ、外装フィルムを構成するシーラン

トフィルムの溶融物が流れ込めないことに起因して微小な空隙が生成し、これら部分から電解液が染み出ると思われる。

【0083】(実施例6～10)外装フィルムの構成材料を変え、かつ接着性絶縁フィルムを用い、さらに外部リード端子が介在される箇所の封止温度(熱シール)条件を210℃から230℃に変えた以外、実施例1～5と同様な方法により図4に示す薄型電池を製造した。

【0084】すなわち、外装フィルムは厚さ16μmのPETフィルムと厚さ40μmのアルミニウム箔(JISH 4160の8079材)と厚さ30μmの無延伸ポリプロピレン(CPP) [シーラントフィルム]フィルムとをこの順序でウレタン系接着剤を介して積層・接着したものを用いた。なお、CPPの融点は168℃である。

【0085】また、外装フィルムと正負極の外部リード端子の間には厚さ70μmで、融点が168℃のマレイン化PPフィルム(接着性絶縁フィルム)を外装フィルム端部より2mm外側にはみ出させて挿入した。

【0086】(比較例3)比較例1と同様な外部リード端子を用いた以外、実施例6～10と同様な方法により薄型電池を製造した。

【0087】(比較例4)比較例2と同様な外部リード端子を用いた以外、実施例6～10と同様な方法により薄型電池を製造した。

【0088】得られた実施例6～10および比較例3、4の薄型電池を-25℃で1h保持し、+60℃で1h保持するヒートサイクルを100回繰り返した後、65℃で90%RH雰囲気中に1週間放置後の腐食状況と容量の変化を調べた。その結果を表2に示す。

【0089】

【表2】

	実施例					比較例	
	6	7	8	9	10	3	4
腐食の有無	無	無	無	無	無	有	有
試験後の容量維持率 (%)	84	86	88	87	90	65	75

【0090】前記表2から明らかなように未処理の正極側外部リード端子を有する比較例3の薄型電池およびアルミナ粒子でプラスト処理した正極側外部リード端子を有する比較例4の薄型電池では、外装フィルムから突き出た正極側外部リード端子のアルミニウム表面に白色析出物が観察され、腐食が起きており、容量が低下することがわかる。

【0091】これに対し、薬液で化学的処理を施して表面に多孔質の酸化膜を形成した正極側外部リード端子を有し、かつ外装フィルムと前記外部リード端子の間に接着性絶縁フィルムを介在させた実施例6～10の薄型電池では、前記過酷な条件でヒートサイクル試験および吸湿試験を実施した後でも腐食の発生はなく、容量低下も起きていなかった。これは、接着性絶縁フィルムを外部リード端子に挿入することにより、熱シールに際し、外部リード端子と外装フィルムのシーラントフィルムの間にできる大きな空隙に接着性絶縁フィルムの溶融物が流れ込んで埋め尽くし、電解液の染み出しのない十分封止ができるためである。また、試験後の容量維持率が高かったのは、封止が十分であるとともに、適切な正極、負極、電解液およびセパレータを使用することにより試験による劣化が少なかったためである。

【0092】（実施例11～15）外装フィルムのシー\*

	実施例					比較例	
	11	12	13	14	15	5	6
腐食の有無	無	無	無	無	無	有	有
試験後の容量維持率 (%)	92	90	93	94	95	65	75

【0097】前記表3から明らかなように薬液で化学的処理を施して表面に多孔質の酸化膜を形成した正極側外部リード端子を有し、かつ外装フィルムと前記外部リード端子の間に接着性絶縁フィルムを介在させた実施例11～15の薄型電池では、前記過酷な条件でヒートサイクル試験および吸湿試験を実施した後でも腐食の発生はなく、かつ容量維持率が実施例6～10の薄型電池に比べて向上していることがわかる。これは、接着性絶縁フィルムとシーラントフィルムが同じ材料なため、より強固な封止が行えたためと思われる。

【0098】

【発明の効果】以上の説明したように、本発明によれば正極側外部リード端子を薬液により化学的処理を施して表面に多孔質の酸化膜を形成することによって、外装フィルムとの接着を向上でき、外装フィルム内の電解液が

\* ラントフィルムと接着性絶縁フィルムとして厚さがそれぞれ30 $\mu$ m、70 $\mu$ mで、融点が168℃のマレイン化PPフィルムを用い、さらに外部リード端子が介在される箇所の封止温度（熱シール）条件を210℃から230℃に変えた以外、実施例1～5と同様な方法により図4に示す薄型電池を製造した。なお、接着性絶縁フィルムは外装フィルムと正負極の外部リード端子の間に外装フィルム端部より2mm外側にはみ出させて挿入した。

【0093】（比較例5）比較例1と同様な外部リード端子を用いた以外、実施例11～15と同様な方法により薄型電池を製造した。

【0094】（比較例6）比較例2と同様な外部リード端子を用いた以外、実施例11～15と同様な方法により薄型電池を製造した。

【0095】得られた実施例11～15および比較例5、6の薄型電池を-25℃で1h保持し、+60℃で1h保持するヒートサイクルを100回繰り返した後、65℃で90%RH雰囲気にて1週間放置後の腐食状況と容量の変化を調べた。その結果を表3に示す。

【0096】

【表3】

染み出るのを防止できるため、正極側外部リード端子の腐食、ひいては断線事故を生じることなく、容量維持率の高い優れた性能を有する電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄型電池を示す斜視図。

【図2】図1のII-II線に沿う断面図。

【図3】本発明の他の薄型電池を示す要部断面図。

【図4】本発明の薄型電池の製造工程を示す斜視図。

【符号の説明】

1…発電要素、

4…正極、

8…負極、

9…正極側外部リード端子、

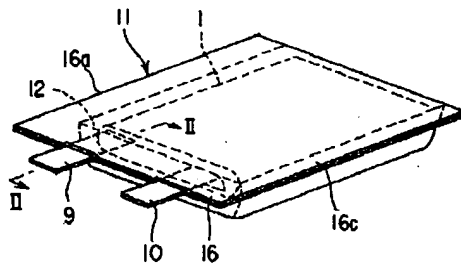
10…負極側外部リード端子、

11…外装フィルム、

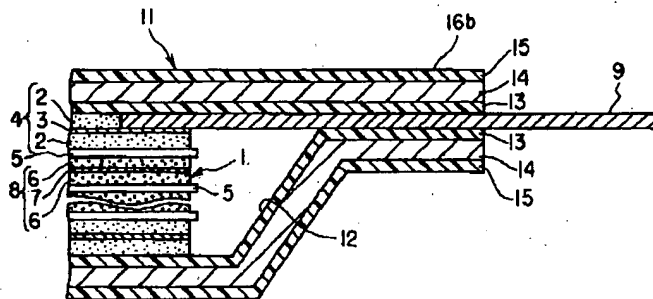
12…カップ、  
13…シーラントフィルム、

\* 16a, 16b, 16c…シール部、  
\* 17…接着性絶縁フィルム。

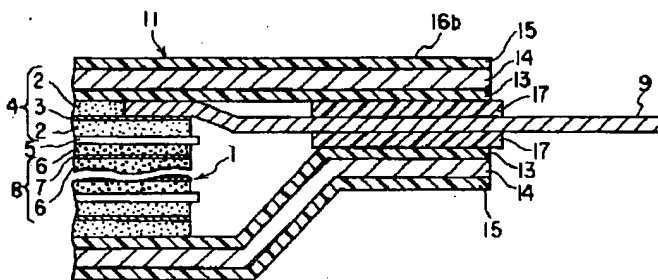
【図1】



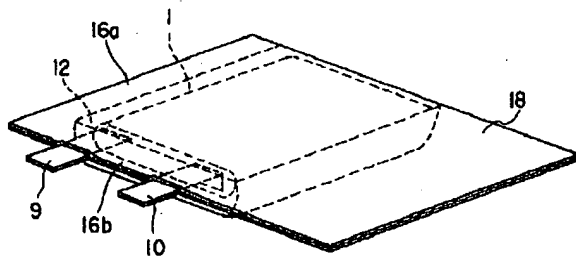
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年2月14日(2000. 2. 14)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項15

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項15】 前記外装フィルム内には、エチレンカーボネートおよびγ-ブチロラクトンの非水溶媒に四フッ化硼酸リチウムの電解質を溶解した組成を有する電解液が収容されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

## 【手続補正書】

【提出日】平成12年5月19日(2000.5.19)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、

前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなり、かつ少なくとも前記外装フィルムで封止される前記正極側の外部リード端子の全周面は表面の化学的処理により形成された多孔質のアルミナからなる酸化膜を有することを特徴とする電池。前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなり、かつ少なくとも前記外装フィルムで封止される全周面は、表面の化学的処理により形成された多孔質のアルミナからなる酸化膜を有することを特徴とする電池。

【請求項2】 前記多孔質のアルミナからなる酸化膜は、多数の突起を有する開孔状の多孔質酸化膜であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】 前記突起は、数nm～数千nmの高さを有することを特徴とする請求項2記載の電池。

【請求項4】 前記正極側の外部リード端子は、重クロム酸ナトリウムおよび硫酸からなる水溶液中への浸漬により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項5】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、純水との接触角が $40^\circ$ 以下となる表面処理が施されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項6】 前記外装フィルムは、外側よりポリエチレンテレフタレートフィルムまたはナイロンフィルム／アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔／ポリオレフィン樹脂に酸無水物を付加した樹脂フィルムの三層構造を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項7】 前記外装フィルムは、外側よりポリエチレンテレフタレートフィルムまたはナイロンフィルム／アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔／無延伸ポリエチレンフィルムまたはポリプロピレンフィルムの三層構造を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項8】 前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に接着性絶縁フィルムを介在させたことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項9】 前記接着性絶縁フィルムの融点は、 $115^\circ\text{C} \sim 175^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項10】 前記接着性絶縁フィルムは、ポリオレフィン樹脂に酸無水物を付加した樹脂からなることを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項11】 前記外装フィルムの最内層フィルムと前記接着性絶縁フィルムとの材質が同一であることを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項12】 前記接着性絶縁フィルムは、前記外部リード端子に前記外装フィルム端部から $0.1 \sim 5\text{mm}$ 外側にはみ出すように形成されることを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項13】 前記外装フィルム内には、エチレンカーボネートおよびγ-ブチロラクトンの非水溶媒に四フッ化硼酸リチウムの電解質を溶解した組成を有する電解液が収容されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項14】 前記電解液は、さらにビニレンカーボネートまたはカテコールカーボネートを非水溶媒の総量に対して $0.2 \sim 10$ 重量%添加したことを特徴とする請求項13記載の電池。

【請求項15】 前記正極は、活物質としてリチウム含有化合物を含み、負極は活物質としてリチウムをドーブ脱ドーブ可能な炭素質材料を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項16】 前記リチウム含有化合物は、 $\text{Li}_x\text{C}_{y+z}\text{O}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$  (ただし、 $x, y, z$ は、各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ を示す) にて表わされることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項17】 前記外装フィルムに封止された前記発電要素は、水分量が $300\text{ppm}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の電池。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る電池は、正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装

フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなり、かつ少なくとも前記外装\*

\*フィルムで封止される前記正極側の外部リード端子の全周面は表面の化学的処理により形成された多孔質のアルミナからなる酸化膜を有することを特徴とするものである。

【手続補正書】

【提出日】平成12年9月18日(2000.9.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、

※

※前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなり、かつ少なくとも前記外装フィルムで封止される前記正極側の外部リード端子の全周面は表面の化学的処理により形成された多孔質のアルミナからなる酸化膜を有することを特徴とする電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項16

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項16】 前記リチウム含有化合物は、 $LixCo_ySnzO_2$  (ただし、 $x, y, z$ は、各々  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$ ,  $0.001 \leq z \leq 0.10$  を示す) にて表わされることを特徴とする請求項15記載の電池。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

H01M 10/40

F I

H01M 10/40

テーマコード(参考)

Z

(72)発明者 阿左美 義明

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社  
エイ・ティー・バッテリー内

Fターム(参考) 5H003 AA04 AA10 BB01 BB05 BB12

BD00 BD01 BD02 BD04

5H011 AA17 CC02 CC06 CC10 DD09

DD13 DD21 EE04 FF04 KK01

KK02 KK03 KK04

5H022 AA09 BB08 BB12 BB22 CC05

CC08 CC19 EE04 EE06 EE10

KK03

5H029 AJ05 AJ12 AJ15 AK03 AL06

AL07 AL12 AL16 AM00 AM02

AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04

CJ02 CJ03 CJ14 CJ16 CJ22

CJ23 DJ02 DJ04 DJ05 DJ11

EJ01 EJ12 HJ00 HJ01 HJ02

HJ04 HJ14